

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60181370 A**

(43) Date of publication of application: 17 . 09 . 85

(51) Int. Cl.

**D06N 3/00**

(21) Application number: **88032587**

(22) Date of filing: 24 . 02 . 84

(71) Applicant: **KANEBO LTD**

(72) Inventor: **NOHARA SABURO  
TAGAWA KENICHI  
NAKAYAMA YASUAKI**

**(54) ARTIFICIAL LEATHER HAVING STERILIZING  
PROPERTY**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** The titled artificial leather suitable as shoe leather or back material, having high antimicrobial activity and durability of long time, consisting of a resin and a cellulosic material containing zeolite solid particles having a metallic ion with sterilizing action.

**CONSTITUTION:** The desired artificial leather consisting

of a resin and a cellulosic material containing zeolite solid particles having  $^{*}150\text{m}^2/\text{g}$  specific surface area, a molar ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  of 2/14, comprising A-type zeolite, X-type zeolite, Y-type zeolite, or mordenite, having one or more metallic ions selected from silver, copper, and zinc with sterilizing action wherein the metallic ions having sterilizing action are preferably supported on parts of the zeolite solid particles capable of exchanging ions.

**COPYRIGHT:** (C)1985,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-181370

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
D 06 N 3/00

識別記号  
DAE  
庁内整理番号  
6617-4F

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 殺菌性を有する合成皮革

⑯ 特 願 昭59-32597

⑰ 出 願 昭59(1984)2月24日

⑱ 発 明 者 野 原 三 郎 西宮市高座町13番10号  
⑲ 発 明 者 田 川 憲 一 防府市鐘紡町6番8号  
⑳ 発 明 者 中 山 安 明 防府市鐘紡町5番4-4号  
㉑ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号  
㉒ 代 理 人 弁 理 士 江 崎 光 好 外2名

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1. 発明の名称 殺菌性を有する合成皮革

2. 特許請求の範囲

1. 殺菌作用を有する金属イオンを保持しているゼオライト系固体粒子を含有する樹脂及び繊維基材から構成される合成皮革。
2. ゼオライト系固体粒子が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積及び1.4以下の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する特許請求の範囲第1項記載の合成皮革。
3. ゼオライト系固体粒子がA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト又はモルナイトから構成されている特許請求の範囲第1項又は第2項記載の合成皮革。
4. ゼオライト系固体粒子のイオン交換可能な部分に殺菌作用を有する金属イオンが保持されている特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の合成皮革。
5. 殺菌作用を有する金属イオンが銀、銅及び亜鉛から成る群より選ばれた1種又は2種以

上の金属イオンである特許請求の範囲第1項～第4項のいずれか一つに記載の合成皮革。

3. 発明の詳細な説明

本発明は殺菌作用を有する金属イオンを保持しているゼオライト系固体粒子を含有せしめた樹脂と繊維基材とから構成された合成皮革に関する。

合成皮革は耐摩耗性、引張り強さ、引裂強さなど機械的特性が優れていること、透湿性があり柔軟性に富むことにより皮革代替材料として近年、靴、衣料等の服飾材料に用いられるようになつた。これらの用途の中で靴に使用するものについては、着用中の汗、又は水によつて細菌・カビ類が繁殖し易く、耐久性及び美観の低下、悪臭の発生という問題があるが、特に有効な対策は提供されていないのが現状である。

本発明者らは先に特願昭58-73611においてゼオライト系固体粒子と有機高分子体とからなり、該ゼオライト系固体粒子の少なくとも1部が殺菌作用を有する金属イオンを保持して

いることを特徴とするゼオライト粒子含有高分子体およびこれの製造方法を提供した。すなわち殺菌作用を有する金属イオンを保持しているゼオライト系固体粒子を含有せしめた有機高分子体を繊維成型し、繊維したものは殺菌性を有している。したがって合成皮革を構成する繊維基材に該繊維成型体を用いれば合成皮革に殺菌性を与えることが出来ると考えられる。しかし、合成皮革を作る工程において繊維材にウランの如き樹脂を含浸させるので、この含浸樹脂が殺菌性を有する金属イオンを保持しているゼオライト系粒子を被覆してしまい、従ってその殺菌性が阻害される。

そこで、本発明らはさらに研究を続けた結果、合成皮革においては樹脂を含むエマルジョンあるいは溶液に殺菌作用を有する金属イオンを保持するゼオライト系固体粒子を分散させ、これを繊維基材に含浸させることによつて該合成皮革に殺菌性を与えることを見出し本発明を完成した。

構造を有するアルミノシリケートであつて、一般には  $Al_2O_3$  を基準にして  $XM/2 \cdot nO \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$  で表わされる。Mはイオン交換可能な金属イオンを表わし、通常は1価～2価の金属であり、nはこの原子価に対応する。一方Xおよびyはそれぞれ金属酸化物、シリカの係数、zは結晶の数を表わしている。ゼオライトは、その組成比及び細孔径、比表面積などの異なる多くの種類のものが知られている。

しかし本発明で使用するゼオライト系固体粒子の比表面積は  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  (無水ゼオライト基準)以上であつて、ゼオライト組成成分の  $SiO_2/Al_2O_3$  モル比は1.4以下、好ましくは1.1以下でなければならない。

本発明で使用する殺菌力を有する金属イオンとは銀、銅および亜鉛の水溶性塩類の総称は、本発明で限定しているゼオライトとは容易にイオン交換するので、かかる現象を利用して必要とする上記の金属イオンを単独または混合型でゼオライトの固定相に保持させることが可能であ

すなわち、本発明は殺菌作用を有する金属イオンを保持しているゼオライト系固体粒子を含有する樹脂及び繊維基材から構成される合成皮革を与えるものである。繊維基材への樹脂の施与は、含浸による他に、コーティング又はラミネート化によつて行うこともできる。

なお、以下においては殺菌作用を有する金属イオンを保持しているゼオライト系固体粒子を、簡単のために「殺菌作用を有するゼオライト系固体粒子」と表現することがある。

本発明において殺菌作用を有するゼオライト系固体粒子とは、アルミノシリケートよりなる天然または合成ゼオライトのイオン交換可能な部分に殺菌効果を持つ金属イオンの1種又は2種以上を保持しているものである。殺菌効果のある金属イオンの好適例として  $Ag, Cu, Zn$  が挙げられる。従つて上記目的に対して殺菌性のある上記金属の単独または混合型の使用が可能である。

ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格

るが、金属イオンを保持しているゼオライト系粒子は、比表面積が  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、かつ  $SiO_2/Al_2O_3$  モル比が1.4以下であるという二つの条件を満たさなければならない。もしそうでなければ効果的な殺菌作用を達成する目的物が得られないことが判つた。これは、効果を発揮できる状態でゼオライトに固定された金属イオンの絶対数が不足するためであると考えられる。つまり、ゼオライトの交換基の量、交換速度、アクセシビリティなどの物理化学的性質に依存するものと考えられる。

従つて、モレキュラーシーブとして知られている  $SiO_2/Al_2O_3$  モル比の大きなゼオライトは、本発明において全く不適当である。

また  $SiO_2/Al_2O_3$  モル比が1.4以下のゼオライトにおいては、殺菌作用を有する金属イオンを均一に保持させることが可能であり、このためにかかるゼオライトを用いることにより初めて十分な殺菌効果が得られることが判つた。亦えて、ゼオライトの  $SiO_2/Al_2O_3$  モル比が1.4を越

えるシリカ比率の低いゼオライトの耐酸、耐アルカリ性は  $\text{SiO}_2$  の増大とともに増大するが、一方これの合成にも長時間を要し、経済的にみてもかかる高シリカ比率のゼオライトの使用は得策でない。前述した  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.4$  の天然または合成ゼオライトは本発明の通常考えられる利用分野では、耐酸性、耐アルカリ性の点よりみても充分に使用可能であり、また経済的にみても安価であり得策である。この意味からも  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比は1.4以下でなければならない。

本発明で使用する  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比が1.4以下のゼオライト素材としては天然または合成品の何れのゼオライトも使用可能である。例えば天然のゼオライトとしてはアナルシン(Analcime:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.6 \sim 5.6$ )、チャバサイト(Chabazite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2 \sim 6.0$  および  $6.4 \sim 7.6$ )、クリノプテロライト(Clinoptilolite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.5 \sim 10.5$ )、エリオナイト(Erionite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.8 \sim 7.4$ )、

フオジャサイト(Faujasite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.2 \sim 4.6$ )、モルデナイト(mordenite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.3 \sim 10.0$ )、フィリップサイト(Phillipsite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6 \sim 4.4$ )等が挙げられる。これらの典型的な天然ゼオライトは本発明に好適である。一方合成ゼオライトの典型的なものとしてはA-型ゼオライト( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.4 \sim 2.4$ )、X-型ゼオライト( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \sim 3$ )、Y-型ゼオライト( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9 \sim 10$ )等が挙げられるが、これらの合成ゼオライトは本発明のゼオライト素材として好適である。特に好ましいものは、合成のA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト及び合成又は天然のモルデナイトである。ゼオライトの形状は粉末粒子状が好ましく、粒子径は小さい方が好ましい。場合によつては5ミクロン以下、特に2ミクロン以下であることが望ましい。

本発明において金属イオンはゼオライト系固体粒子にイオン交換反応により保持されなけれ

ばならない。イオン交換によらず単に吸着あるいは付着したものでは殺菌効果およびその持続性が不充分である。

本発明で定義した名種のゼオライトを本発明のA型ゼオライトに転換する場合を例にとると、通常A型ゼオライト転換に際しては弱酸性のような水溶性銨塩の溶液が使用されるが、これの濃度は過大にならないよう留意する必要がある。例えばA-型またはX-型ゼオライト(ナトリウム型)をイオン交換反応を利用してA型ゼオライトに転換する際に、銨イオン濃度が太であると(例えば1~2 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  使用時は)イオン交換により銨イオンは固相のナトリウムイオンと置換すると同時に、ゼオライト固相中に銨の酸化物質が析出析出する。このために、ゼオライトの多孔性は減少し、比表面積は著しく減少する欠点がある。また比表面積は、さほど減少しなくても、酸化物質の存在自体によつて殺菌力は低下する。かかる過剰銨のゼオライト相への析出を防止するためには銨溶液の濃度をより

希釈状態例えば0.3 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  以下に保つことが必要である。もつとも安全な  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の濃度は0.1 M 以下である。かかる濃度の  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液を使用した場合には得られるA型ゼオライトの比表面積も転換素材のゼオライトとほぼ同等であり、殺菌力の効果が最適条件で発揮できることが判つた。

次に本発明で定義したゼオライト類をCu-ゼオライトに転換する場合にも、イオン交換に使用する銨塩の濃度によつては、前述のA型ゼオライトと同様な現象が起る。例えばA-型またはX-型ゼオライト(ナトリウム型)をイオン交換反応によりCu-ゼオライトに転換する際に、1 M  $\text{CuSO}_4$  使用時は、 $\text{Cu}^{2+}$ は固相の $\text{Na}^+$ と置換するが、これと同時にゼオライト固相中に $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ のような塩基性沈殿が析出するためゼオライトの多孔性は減少し、比表面積は著しく減少する欠点がある。かかる過剰銨のゼオライト相への析出を防止するためには使用する水溶性銨塩の濃度をより希釈状態、例えば

0.05 M 以下に保つことが好ましい。かかる濃度の  $\text{CuSO}_4$  溶液の使用時には得られる Cu-ゼオライトの比表面積も乾燥基材のゼオライトとは同等であり、殺菌効果が最適な状態で発揮でき、利点があることが判つた。

Ag-ゼオライトならびに Cu-ゼオライトへの転換に際して、イオン交換に使用する塩類の濃度によりゼオライト固相への固形物の析出があることを述べたが、Zn-ゼオライトへの転換に際しては、使用する塩類が 2~3 M の付近では、かかる現象がみられない。通常本発明で使用する Zn-ゼオライトは上記濃度付近の塩類を使用することにより容易に得られる。

上述の Ag-ゼオライト、Cu-ゼオライトおよび Zn-ゼオライトへの転換に際してイオン交換反応をバッチ法で実施する際には上述の濃度を有する塩類溶液を用いてゼオライト基材の浸漬処理を実施すれば良い。ゼオライト基材中への金属含有量を高めるためにはバッチ処理の回数を増大すればよい。一方、上述の濃度を有する

塩類溶液を用いてカラム法によりゼオライト基材を処理する際には乾燥塔にゼオライト基材を充填し、これに塩類溶液を通過させれば容易に目的とする金属-ゼオライトが得られる。

上記の金属-ゼオライト(無水ゼオライト基準)中に占める金属の量は、銀については 30 重量%以下であり、好ましい範囲は 0.001~5 重量%にある。一方本発明で使用する銅および亜鉛については金属-ゼオライト(無水ゼオライト基準)中に占める銅または亜鉛の量は 35 重量%以下であり、好ましい範囲は 0.01~15 重量%にある。銀、銅および亜鉛イオンを併用して利用することも可能であり、この場合は金属イオンの合計量は金属-ゼオライト(無水ゼオライト基準)に対し 35 重量%以下でよく、好ましい範囲は金属イオンの構成比により左右されるが、およそ 0.001~15 重量%にある。

また、銀、銅、亜鉛以外の金属イオン、例えばナトリウム、カリウム、カルシウムあるいは他の金属イオンが共存していても殺菌効果をさ

またげることはないので、これらのイオンの共存又は共存は例示しつかえない。

本発明において使用する繊維基材としては、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリアミドなどの合成繊維、レーヨン、キュブラ、アセテートなどの再生又は化学繊維、綿などの天然繊維の単独またはこれらの混合繊維からなる繊維布をカード、ランダム、ウェーバー等でウェブとなしたものをまたはこれをニードルロッキングでニードルパンチした不織布、または所記繊維からなる長繊維不織布などが挙げられる。

本発明において使用する樹脂としては、ポリウレタン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ニトリラジエン系樹脂、スチレンブタジエン系樹脂、ポリアクリル酸エステル系樹脂などが挙げられ、これらは単独あるいは混合の形で適用される。

本発明において殺菌性を有するゼオライト系固体粒子を樹脂へ含有せしめるには結合樹脂

エマルジョンあるいは溶液の調製時に添加混合すれば良いが、いわゆる銀面を有する甲皮の場合には銀面を形成する樹脂エマルジョンあるいは溶液にのみ添加するだけでも充分有効である。

本発明におけるゼオライト系固体粒子の施与量(合成皮革に対する量として B 重量%)および殺菌作用を有する金属の量(金属-ゼオライトに対して A 重量%)はいずれも殺菌効果に関係する。殺菌効果を有効に発揮せしめるためには、AXB(%)の値が銀-ゼオライトの場合には 0.005 以上、銅-ゼオライトの場合には 0.03 以上、亜鉛-ゼオライトの場合には 0.1 以上となるように調整することが望ましい。ただし樹脂エマルジョンあるいは溶液中に分散せしめるためには B 重量%を 30 重量%以下とする必要があるため、これが達成されるように A 重量%をコントロールする必要がある。

本発明における繊維基材に対する樹脂エマルジョンあるいは溶液の含有、樹脂処理およびその後の仕上処理自体は公知の方法によれば良い。

本発明で定めたゼオライトと、銀、銅、亜鉛の抗菌性金属イオンとの結合力は、活性炭やアルミナ等の吸着剤に比し物理吸着により保持させる方法と異なり、極めて大きい。従ってかかる金属ゼオライトを含有する合成皮革の強力な抗菌性と、その長時間持続性は本発明の特長的利点として特徴すべきものである。

また用いたゼオライトは、合成皮革の物性を劣化させることが少ない。

かくして得られた合成皮革はその優れた親水性に基づき細菌・カビ類の繁殖による耐久性及び臭気の低下、悪臭の発生を防止出来る靴の甲皮あるいは裏材として好適のものである。

次に本発明の実施例について述べるが本発明は、本実施例に限定されるものではない。実施例中粉砕効果の評価は、以下の試験方法によつて行つた。

約30 m/m × 30 m/mに切出した合成皮革の表面に溶液の一定量を均一に噴霧し、噴霧直後および6時間放置後の生菌数を測定した。

被検菌は *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* および *Aspergillus niger* で、いずれも1 ml当りの生菌数が約10<sup>8</sup>個になるように調整した菌液を使用した。

また6時間放置後は *Staphylococcus aureus* および *Escherichia coli* にあつては35℃、*Aspergillus niger* にあつては30℃であつた。  
 実施例1

本発明の実施例で使用する未転換の天然及び合成ゼオライト粒子を第1表に示した。各ゼオライトは粗原料を粉砕・分級して所望の粒子径を得た。第1表のA-型ゼオライトをZ<sub>1</sub>、X-型ゼオライトをZ<sub>2</sub>、Y-型ゼオライトをZ<sub>3</sub>、天然モルデナイトをZ<sub>4</sub>、と略記する。これらゼオライトの粒子径、含水率、比表面積は第1表の通りであつた。

次いで第1表のA-型ゼオライト(Z<sub>1</sub>)、Y-型ゼオライト(Z<sub>3</sub>)および天然モルデナイト(Z<sub>4</sub>)の微粉末乾燥品各250gを採取し、各々に1/20 M硝酸銀水溶液500 mlを加えて得られた混合

物を室温にて3時間攪拌下に保持してイオン交換を行なつた。また第1表のX-型ゼオライト(Z<sub>2</sub>)の微粉末乾燥品250gを採取し、1/20 M硝酸銀水溶液500 mlを加えて得られた混合物を室温にて2時間攪拌下に保持してイオン交換を行なつた。かかるイオン交換法により得られた銀-ゼオライトを通過した後、水洗して過剰の銀イオンを除去した。次に水洗済みの銀-ゼオライトを100~105℃で乾燥してから粉砕して銀-ゼオライトの微粉末を得た。得られた銀-ゼオライト乾燥品の銀含有量及び比表面積は第2表の如くであつた。



第 1 表

略称	名 称	組 成 ・ 内 容	粒 子 径	100℃乾燥品 含水率(W%)	比表面積 ( $m^2/g$ )
Z <sub>1</sub>	A型ゼオライト	$0.94Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.92SiO_2 \cdot xH_2O$	平均 1.1 $\mu$	16.0	664
Z <sub>2</sub>	X型ゼオライト	$0.99Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.55SiO_2 \cdot xH_2O$	平均 1.6 $\mu$	19.8	338
Z <sub>3</sub>	Y型ゼオライト	$1.14Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4.90SiO_2 \cdot xH_2O$	平均 0.6 $\mu$	12.7	908
Z <sub>4</sub>	天然モルデナイト	新東北化学工業㈱の商品 $SiO_2/Al_2O_3=9.8$	平均 2.0 $\mu$	6.7	541

銀-ゼオライト転換品のうち、銀-A型ゼオライトをZ<sub>1</sub>、銀-X型ゼオライトをZ<sub>2</sub>、銀-Y型ゼオライトをZ<sub>3</sub>、銀-天然モルデナイトをZ<sub>4</sub>と略記する。

#### 参考実施例2

第1表のA型ゼオライト(Z<sub>1</sub>)およびX型ゼオライト(Z<sub>2</sub>)の合成ゼオライトの微粉末乾燥品各250gを採取し、各々に1/20M硫酸銅水溶液1gを加えた。得られた混合物を40℃で攪拌下に5時間保持した。かかるイオン交換法により得られた銅-ゼオライトを遠心分離により分離した。次に前記同様の処理を繰り返した。本調製方法ではかかるパッチ法による処理を5回実施した。最終的に得られた転換品は吸引濾過後硫酸銅イオンがなくなるまで水洗された。次に水洗済みの銅-ゼオライトを100～105℃で乾燥した後、粉砕して微粉末の銅-ゼオライト転換品を得た。

上述の方法で得られた銅-ゼオライト転換品の銅含有量及び比表面積を第2表に示した。銅

-ゼオライト転換品のうち、銅-A型ゼオライトをZ<sub>1</sub>、銅-X型ゼオライトをZ<sub>2</sub>と略記する。

#### 参考実施例3

第1表のA型ゼオライト(Z<sub>1</sub>)およびX型ゼオライト(Z<sub>2</sub>)の乾燥粉末250gを採取し、これに2M塩化亜鉛溶液1gを加えて得られた混合物を60℃付近にて攪拌下に3時間20分間保持した。かかるイオン交換により得られた亜鉛-ゼオライトを遠心分離により分離した。次に前記同様の処理を繰り返した。本調製方法ではかかるパッチ法による処理を4回実施した。最終的に得られた転換品を水洗して過剰の亜鉛イオンを除去した。

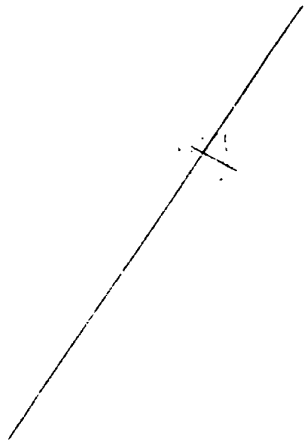
次に亜鉛転換物を100℃付近にて乾燥後、粉砕して亜鉛-A型ゼオライトの微粉末を得た。

また、水洗済みの亜鉛-X型ゼオライトを100～105℃で乾燥してから粉砕して亜鉛-X型ゼオライトの微粉末を得た。

上述の方法で得られた2種類の亜鉛-ゼオライト転換品の亜鉛含有量及び比表面積を第2表

に示した。

亜鉛-ゼオライト転換品のうち、亜鉛-A型  
ゼオライトを $Z_{11}$ 、亜鉛-X型ゼオライトを $Z_{12}$   
と略記する。



第 2 表

略 称	名 称	粒 子 径	100℃乾燥品の 含水率(Wt%)	金 属		比 表 面 積 ( $m^2/g$ )
				種 類	含有量(Wt%) 無水ゼオラ イト基 準	
$Z_3$	鉛-A型ゼオライト	平均 $1.1\mu$	12.1	AP	2.39	629
$Z_4$	鉛-X型ゼオライト	平均 $1.6\mu$	14.5	AP	0.68	834
$Z_7$	鉛-Y型ゼオライト	平均 $0.6\mu$	12.5	AP	2.03	875
$Z_8$	鉛-天然モルデナイト	平均 $2.0\mu$	5.8	AP	1.20	329
$Z_9$	銅-A型ゼオライト	平均 $1.1\mu$	12.1	Cu	5.12	611
$Z_{11}$	銅-Y型ゼオライト	平均 $1.6\mu$	11.0	Cu	4.38	851



## 実施例1

線度1.5デニール、繊維長3.8mmのナイロン6短繊維50部および線度1.5デニール、繊維長3.8mmのポリエチレンテレフタレート短繊維50部を混合し、ランダムウェブとしニードルパンチを行つて見掛け密度0.21 g/cm<sup>3</sup>の三次元化不織布を得た。

ポリウレタンエラストマーの15%ジメチルホルムアミド溶液に含浸し、これを水中で湿式凝固した後、湯洗、乾燥を行つてシート状物を得た。このシート状物の繊維基材とポリウレタンエラストマーの重量比は100/60、見掛け密度は0.34 g/cm<sup>3</sup>であつた。

第2表に示した銀-A型ゼオライト(Z<sub>3</sub>)、銀-Y型ゼオライト(Z<sub>7</sub>)または銀-天然モルデナイト(Z<sub>8</sub>)が各々3%、ウレタンエラストマー30%、カーボンブラック1%、ジメチルホルムアミド6.6%からなる溶液を1.0mmの厚みに塗布し、これを水中で湿式凝固した後、湯洗、乾燥して合成皮革を得た。この合成皮革において繊維

を得た。該合成皮革の抗菌力の評価を実施例1と同様実施したところ殺菌効果は0であつた。  
実施例2

線度1.5デニール、繊維長3.8mmのナイロン6短繊維50部および線度1.3デニール、繊維長3.8mmの再生セルロース短繊維50部を混合しクロスラツパーウェブとしニードルパンチを行つて見掛け密度0.20 g/cm<sup>3</sup>の三次元化不織布を得た。

第2表に示した銀-X型ゼオライト(Z<sub>6</sub>)、銀-A型ゼオライト(Z<sub>9</sub>)、銅-Y型ゼオライト(Z<sub>10</sub>)、亜鉛-A型ゼオライト(Z<sub>11</sub>)および亜鉛-X型ゼオライト(Z<sub>12</sub>)が各々0.6%、ウレタンエラストマー15%、カーボンブラック1%、ジメチルホルムアミド8.3%からなる溶液に含浸し、これを水中で湿式凝固した後、湯洗、乾燥を行つてシート状物を得た。得られたシートをサンドメーバーをつけたパフ材で表面を起毛し、裏面に起毛繊維の密着した異材用合成皮革とした。

繊維材、ポリウレタンエラストマー及びゼオライトの重量比は100/100/4、見掛け密度は0.40 g/cm<sup>3</sup>であつた。

該合成皮革の抗菌力の評価結果を第4表に示す。

第3表 抗菌力の評価

合成皮革に添加した ゼオライトの 略称	Z <sub>3</sub>	Z <sub>7</sub>	Z <sub>8</sub>
被験菌の種類			
<i>Staphylococcus aureus</i>	99.9%以上	99.9%以上	99.9%以上
<i>Escherichia coli</i>	99.9%以上	99.9%以上	99%
<i>Aspergillus niger</i>	95%	90%	85%

*Staphylococcus aureus* および *Escherichia coli* に対する殺菌効果は十分であり、*Aspergillus niger* に対する殺菌効果も85%以上である。  
比較例1

第1表に示した銀未転換のゼオライトZ<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>またはZ<sub>5</sub>を実施例1と同様に使用して合成皮革

この異材用合成皮革において繊維基材、ポリウレタンエラストマー及びゼオライトの重量比は100/60/2.4、見掛け密度0.32 g/cm<sup>3</sup>であつた。

該合成皮革の抗菌力の評価結果を第4表に示す。

第4表 抗菌力の評価

合成皮革に添加した ゼオライトの 略称	Z <sub>6</sub>	Z <sub>9</sub>	Z <sub>10</sub>	Z <sub>11</sub>	Z <sub>12</sub>
被験菌の種類					
<i>Staphylococcus aureus</i>	99%	97%	98%	95%	93%
<i>Escherichia coli</i>	99%	90%	95%	90%	85%

いずれも85%以上の殺菌効果を示した。

## 比較例2

第1表に示した銀未転換のゼオライトZ<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>およびZ<sub>5</sub>を実施例2と同様に使用して異材用合成皮革を得た。該異材用合成皮革の抗菌力の評価を実施例2と同様に実施したところ殺菌効果は0であつた。

実施例 3 ～。

実施例 1 に示した三次元化不織布を用いて、含浸樹脂としてポリ塩化ビニル系樹脂、ニトリルブタジエン系樹脂、スチレンブタジエン系樹脂、ポリアクリル酸エステル系樹脂を用いて公知の含浸硬化方法により、甲皮には銀 - A 型ゼオライト (Z<sub>9</sub>) および裏材には銀 - X 型ゼオライト (Z<sub>8</sub>) を使用して合成皮革を得た。

該合成皮革の抗菌力の評価結果を第 5 表に示す。

合成皮革の用途	含浸樹脂の種類 試験菌の種類	ポリ塩化 ビニル系	ニトリル ブタジエ ン系	スチレン ブタジエ ン系	ポリアクリル酸 エステル系
甲皮	<i>Staphylococcus aureus</i>	99.9% 以上	99.9% 以上	99.9% 以上	99.9% 以上
	<i>Escherichia coli</i>	99.9% 以上	99.9% 以上	99.9% 以上	99.9% 以上
	<i>Aspergillus niger</i>	95%	90%	90%	95%
裏材	<i>Staphylococcus aureus</i>	99%	98%	98%	99%
	<i>Escherichia coli</i>	98%	98%	97%	97%

特開昭60-181370 (9)

含浸樹脂、含浸、硬化方法によつて殺菌効果は左右されることが認められた。

代理人 江崎 光 好

代理人 江崎 光 史

代理人 松 井 光 茂